

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-271248

(43) 公開日 平成5年(1993)10月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 7/12		C 8018-4H		
7/20		8018-4H		
C 0 8 F 30/08	MNU	7242-4J		
C 0 8 G 77/06	NUB	8319-4J		
77/20	NUG	8319-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平4-98921	(71) 出願人	000110077 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号
(22) 出願日	平成4年(1992)3月25日	(72) 発明者	大川 直 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社研究開発本部内
		(72) 発明者	山田 修司 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社研究開発本部内

(54) 【発明の名称】 アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 アクリロキシ基またはメタクリロキシ含有有機ケイ素化合物を高収率で生産性よく製造する方法を提供する。

【構成】 (A) 脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは(B) 脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルと(C) ケイ素原子結合水素原子を有するケイ素化合物とをヒドロシリル化反応用触媒の存在下で付加反応せしめ、しかる後、該反応混合物を金属ハロゲン化合物の存在下で蒸留することを特徴とする、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物(例、メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン)の製造方法。

【効果】 金属ハロゲン化合物が粗生成物を著しく安定化し、蒸留精製時のゲル化を防止する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは(B)脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルと(C)ケイ素原子結合水素原子を有する有機ケイ素化合物とをヒドロシリル化反応用触媒の存在下で付加反応せしめ、しかる後、該反応混合物を金属ハロゲン化合物の存在下で蒸留することを特徴とする、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法。

【請求項2】 金属ハロゲン化合物が塩化クロム、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化ゲルマニウム、塩化亜鉛、塩化錫、塩化水銀、塩化銅、塩化鉄、塩化パラジウム、塩化タングステン、塩化銀、塩化バナジウム、塩化モリブデン、塩化ルテチウム、塩化白金、塩化アンチモン、塩化ビスマス、塩化セレン、塩化テルルからなる群から選ばれる化合物である請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物はメタクリル酸メチルやスチレンのようなラジカル重合性モノマーと反応し易くこれらのモノマーから誘導される共重合体の始発原料あるいはこれらのモノマーから得られるポリマーの改質剤として多用されている

かかるアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物は、相当する脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルとケイ素原子結合水素原子含有有機ケイ素化合物とを付加反応して得られた粗製混合物から蒸留精製することにより単離して製造されている(例えば、米国特許公報3,257,477号、ベルギー特許公報613,466号、英国特許公報949,126号参照)。しかし、この蒸留精製および単離は極めて難しかった。即ち、この種のアクリロキシ基含有化合物あるいはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物は、熱によりラジカル重合し易く、この蒸留精製段階でそれ自身がラジカル反応し高重合度化するので、純度の高いアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を高収率で得ることは困難であった。そのため、この蒸留精製段階でヒンダードフェノール系化合物、アミン系化合物、キノン系化合物等の重合禁止剤を前記の粗製混合物に添加して蒸留する方法が検討されているが(例えば、Polymer, 26, 437, 1985参照)、この方法も十分満足できるものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は上記のような問題点を解決するために鋭意研究した結果、上記のような製造方法において、特定の金属ハロゲン化合物が前述の粗製混合物を著しく安定化し、蒸留精製時のゲル化を防止するという驚くべき事実を見出し本発明に到達した。即ち、本発明の目的はアクリロキシ基またはメタクリロキシ含有有機ケイ素化合物を高収率で生産性よく製造する方法を提供することにある。

10 【0004】

【課題を解決するための手段およびその作用】 本発明は、(A)脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは(B)脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルと(C)ケイ素原子結合水素原子を有する有機ケイ素化合物とをヒドロシリル化反応用触媒の存在下で付加反応せしめ、しかる後、該反応混合物を金属ハロゲン化合物の存在下で蒸留することを特徴とする、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法に関する。

20

【0005】 これを説明すると本発明に使用される(A)成分の脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルとしては、アクリル酸アリル、アクリル酸ヘキセニル、アクリル酸アリロキシエチル、アクリル酸スチリル等が例示される。(B)成分の脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ヘキセニル、メタクリル酸アリロキシエチル、メタクリル酸スチリル等が例示される。

30

【0006】 本発明に使用される(C)成分のケイ素原子結合水素原子含有有機ケイ素化合物としては、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ペンタメチルジシロキサン、1,1,2,2-テトラメチルジシロキサン等が例示される。

40

【0007】 本発明に使用されるヒドロシリル化反応用触媒は、周期律表第VIII属遷移金属錯体触媒が好ましく、白金系触媒が最も好ましい。このような触媒の例として、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金とビニル基含有シロキサンとの錯体が挙げられる。

【0008】 本発明の製造方法は、上記のような脂肪族不飽和アルコールもしくはフェノールのアクリル酸またはメタクリル酸エステルとケイ素原子結合水素原子含有有機ケイ素化合物をヒドロシリル化反応用触媒の存在下に付加反応させるのであるが、この反応は、無溶媒または溶媒存在下で行うことができる。使用できる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；テトラヒ

50

3

ドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が例示される。

【0009】本発明の製造方法は、室温で行うことができるが、良好な反応速度を得るために30℃以上の温度条件下で反応を行うことが好ましい。また、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基は高温では容易に重合しゲル化に至るので、反応温度は通常、30～100℃であり、好ましくは40～60℃である。

【0010】本発明の製造方法は、上記のようにして得られた反応混合物を金属ハロゲン化物の存在下で蒸留するのであるが、ここで使用される、金属ハロゲン化物としては、クロム、コバルト、ニッケル、ゲルマニウム、亜鉛、錫、水銀、銅、鉄、パラジウム、タングステン、銀のパナジウム、モリブデン、ルテニウム、白金、アンチモン、ビスマス、セレン、テルル塩化物、臭化物、ヨウ化物等が例示される。かかる金属ハロゲン化物の添加量は、反応混合物の総重量に対して0.01～10重量%の範囲内である。また、ここでの蒸留方法は、従来周知とされる蒸留手段により行われるが、通常は減圧下で蒸留する方法が一般的である。

【0011】

【実施例】次に本発明を実施例によって説明する。尚、実施例中、%とあるのは重量%の意味である。

【0012】

【実施例1】攪拌装置付き4つ口フラスコにジメチルクロロシラン236.5g(2.5モル)、メタクリル酸アリル315.4g(2.5モル)およびフェノチアジン2.5gを投入し、さらに塩化白金酸と1,2-ジビニルテトラメチルジシロキサンを白金金属量が投入原料の総重量に対して5ppmになる量を添加し混合した。次いで、この混合物を攪拌しながら50℃に加熱して付加反応が開始したことを確認した後、水冷または空冷を調節しながら50℃で2時間攪拌して反応させた。反応混合物をガスクロマトグラフィー(GLC)分析したところ、この粗製反応混合物はメタクリロキシプロピルジメチルクロロシランを75重量%含むことが判った。こ

4

の反応混合物から低沸点物を室温で減圧留去した後、これに塩化第二銅8.3g(61.7ミリモル)を添加し混合した。次いで、この混合物を7mmHgの減圧度で蒸留して100～115℃の留分を取った。384.6gの留分が得られた(収率69.7%)。この留分はメタクリロキシプロピルジメチルクロロシランであり、そのGLCによる純度は97.6%であった。

【0013】

【実施例2】実施例1の二倍のスケールで反応を行い、メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランを74重量%含む粗製反応混合物を得た。この反応混合物から低沸点物を室温で減圧留去した後、これに塩化第二銅16.6g(123.4ミリモル)を添加し、5mmHgの減圧度で蒸留して、100～120℃の留分をとった。777.1gの留分が得られた(収率70.4%)。この留分のGLCによる純度は97.5%であった。

【0014】

【実施例3】実施例1と同様にしてメタクリロキシプロピルジメチルクロロシランを75重量%含む粗製反応混合物を得た。この粗製反応混合物20gに表1に示す各種の金属ハロゲン化物5.3ミリモルを投入して60℃で加熱攪拌した。その後、一定時間毎に0.1gのサンプルを採取した。このサンプル0.1gを2gのヘキサンに投入し、重合物に由来する沈澱物が析出するかどうかを肉眼にて観察した。また、比較のためメタクリロキシプロピルジメチルクロロシランを75%含む粗製反応混合物そのもの(金属ハロゲン化物無添加の粗製反応混合物)についても、上記と同様の評価を行った(比較例)。これらの結果を表1に示した。金属ハロゲン化物を添加した場合には、7時間加熱攪拌しても重合物に由来する沈澱物は全く観察されなかった。ところが、比較例の金属ハロゲン化物を添加しなかった粗製反応混合物の場合には、同じバッチの該粗製混合物を同条件で試験したところ、すでに1時間で重合物に由来する沈澱物が観察され、時間の経過とともにその量が増し、7時間後には流動性がなくなり完全にゲル化した。

【表1】

金属ハロゲン化物	7時間後の観察結果
CrCl ₃	重合物の生成なし
VCl ₄	重合物の生成なし
CoCl ₂	重合物の生成なし
MoCl ₆	重合物の生成なし
NiCl ₂	重合物の生成なし
RuCl ₂	重合物の生成なし
GeCl ₄	重合物の生成なし
PtCl ₄	重合物の生成なし
ZnCl ₂	重合物の生成なし
SbCl ₃	重合物の生成なし
SnCl ₄	重合物の生成なし
BiCl ₃	重合物の生成なし
HgCl ₂	重合物の生成なし
SeCl ₄	重合物の生成なし
CuCl ₂	重合物の生成なし
TeCl ₄	重合物の生成なし
FeCl ₃	重合物の生成なし
PdCl ₂	重合物の生成なし
WCl ₆	重合物の生成なし
AgCl	重合物の生成なし
無添加(比較例)	重合物の生成あり(ゲル化した)

【0015】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、反応時および蒸留精製時に進行する反応生成物の重合が防止される

40 ので、アクリル基またはメタクリル基含有有機ケイ素化合物を高収率で生産性よく製造することができるという特徴を有する。

【手続補正書】

【提出日】平成4年10月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは(B)脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタ

クリル酸エステルと(C)ケイ素原子結合水素原子を有するケイ素化合物とをヒドロシリル化反応用触媒の存在下で付加反応せしめ、しかる後、該反応混合物を金属ハロゲン化物の存在下で蒸留することを特徴とする、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法。

【請求項2】 金属ハロゲン化物が塩化クロム、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化ゲルマニウム、塩化亜鉛、塩化錫、塩化水銀、塩化銅、塩化鉄、塩化パラジウム、塩化タングステン、塩化銀、塩化バナジウム、塩化モリブテン、塩化ルテニウム、塩化白金、塩化アンチモン、塩化ビスマス、塩化セレン、塩化テルルからなる群から選ばれる化合物である請求項1記載の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物はメタクリル酸メチルやスチレンのようなラジカル重合性モノマーと反応し易くこれらのモノマーから誘導される共重合体の始発原料あるいはこれらのモノマーから得られるポリマーの改質剤として多用されている

かかるアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物は、相当する脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルとケイ素原子結合水素原子含有ケイ素化合物とを付加反応して得られた粗製混合物から蒸留精製することにより単離して製造されている(例えば、米国特許公報3,257,477号、ベルギー特許公報613,466号、英国特許公報949,126号参照)。しかし、この蒸留精製および単離は極めて難しかった。即ち、この種のアクリロキシ基含有化合物あるいはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物は、熱によりラジカル反応し高重合度化するので、純度の高いアクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を高収率で得ることは困難であった。そのため、この蒸留精製段階でヒンダードフェノール系化合物、アミン系化合物、キノン系化合物等の重合禁止剤を前記の粗製混合物に添加して蒸留する方法が検討されているが(例えば、Polymer, 26, 437, 1985参照)、この方法も十分満足できるも

のではなかった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【課題を解決するための手段およびその作用】本発明は、(A)脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは(B)脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルと(C)ケイ素原子結合水素原子を有するケイ素化合物とをヒドロシリル化反応用触媒の存在下で付加反応せしめ、しかる後、該反応混合物を金属ハロゲン化物の存在下で蒸留することを特徴とする、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】本発明に使用される(C)成分のケイ素原子結合水素原子含有ケイ素化合物としては、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ペンタメチルジシロキサン、1,1,2,2-テトラメチルジシロキサン等が例示される。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】本発明の製造方法は、上記のような脂肪族不飽和アルコールもしくはフェノールのアクリル酸またはメタクリル酸エステルとケイ素原子結合水素原子含有ケイ素化合物をヒドロシリル化反応用触媒の存在下に付加反応させるのであるが、この反応は、無溶媒または溶媒存在下で行うことができる。使用できる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が例示される。

This Page Blank (uspto)